



TITLE:

A Study on the Network Microdomain Structure in Block Copolymer Melts(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Wang, Yi-Chin

CITATION:

Wang, Yi-Chin. A Study on the Network Microdomain Structure in Block Copolymer Melts.
京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19742>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	王 怡今
論文題目	A Study on the Network Microdomain Structure in Block Copolymer Melts (ブロックコポリマーのネットワーク構造に関する研究)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、ブロックコポリマーが自己組織化により発現する周期長 10~100nm のネットワーク構造が、組成の制御、ホモポリマーの添加、1 次構造の制御、2 段階相分離、溶媒キャストの方法にどのように依存するかを詳細に検討し、構造の発現機構と制御方法とについてまとめたものであり、6 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、まずこの研究において用いられるブロックコポリマーの秩序-無秩序転移、および秩序状態において自己組織化されるミクロ相分離構造の長距離秩序性などの特徴について述べている。次に、本研究を進める上で有効な実験手法である小角 X 線散乱法、透過型電子顕微鏡法、電子線トモグラフィー法について説明をしている。そして、ブロックコポリマーのネットワーク構造の制御が高機能材料創製に有用である事と本研究の意義を述べた後、本論文の構成を示している。</p> <p>第 2 章では、ポリスチレンの体積分率が 0.5 以上の領域におけるポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーにおいて、アニオン重合法によるポリスチレンの体積分率の精密制御による <i>Fddd</i> 構造の斜方晶の創製について述べている。ポリスチレンの体積分率が 0.615 から 0.633 の範囲において精密に制御された 5 種類の試料を作成し、小角 X 線散乱法および透過型電子顕微鏡法によりそのミクロ相分離構造を観察した結果、ポリスチレンの体積分率が 0.627 から 0.630 の極狭い領域で <i>Fddd</i> 構造を発現することを見出した。この <i>Fddd</i> 構造が長時間の熱アニール処理後においても安定に存在していること、およびラメラ-<i>Fddd</i> 間での熱可逆性があることを確認することによって、ポリスチレンの体積分率が 0.5 以上の領域において <i>Fddd</i> 構造の相が存在しているということを確認した。また、ポリスチレンとポリイソプレンのセグメントの非対称性と熱的ノイズの影響により、ポリスチレンの体積分率が 0.5 以上の場合の <i>Fddd</i> 相の領域は 0.5 以下の場合に比べて小さくなることを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、<i>Fddd</i> 構造を形成しないポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーにおいてポリスチレンホモポリマーを加えることによる <i>Fddd</i> 構造の創製を試みている。ラメラ-ジャイロイド-無秩序の転移を起こすポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーに対して低分子量のポリスチレンホモポリマーを重量分率で 0.008 から 0.041 までの範囲で添加した 5 種類の混合系を作成し、小角 X 線散乱法によりミクロ相分離構造の温度依存性を観察した結果、混合系におけるポリイソプレンの体積分率が 0.627 から 0.646 の範囲において <i>Fddd</i> 構造が発現することを見出した。この混合系における <i>Fddd</i> 構造の発現が、低分子量のポリスチレンホモポリマーのジブロックコポリマーのポリスチレン相への可溶化に伴う界面曲率の変化によるものであるということを見出した。また、混合系の <i>Fddd</i> 相の温度-組成相図における領域がブロックコポリマー単体において見出される <i>Fddd</i> 相の領域とほぼ一致していることも見出した。</p> <p>第 4 章では、ポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーにおいてイソプレン部分にグラフトポリマーを用いることによる構造制御について述べている。アニオン重合法によって数平均分子量 240,000 のポリスチレンに数平均分子量 18,000 のポリ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	王 怡今
<p>イソプレンを 10 本グラフトしたジブロックコポリマーを合成し、ベンゼンを溶媒としたキャストフィルムにおいて形成されたマイクロ相分離構造の 3 次元構造を電子線トモグラフィ法により観察した。その結果、ポリスチレン相の 4 分岐 6 員環構造を有するダブルネットワークを見出し、Ordered Bicontinuous Double-Diamond(OBDD)構造を形成することを明らかにした。また、ポリイソプレンのグラフト鎖の込み合った構造が、体積分率が 0.5 より少ないポリスチレン相にネットワーク構造を組ませているということを見出した。</p> <p>第 5 章では、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリジメチルシロキサントリブロックコポリマー(SID)における二段階相分離によるマイクロ相分離構造の制御について述べている。アニオン重合法によって合成された SID をトルエンを溶媒とするキャスト法により自己組織化させ、マイクロ相分離構造を形成させた。その構造を小角 X 線散乱法および電子線トモグラフィ法により観察した結果、平衡構造では得られない OBDD 構造を見出した。また、小角 X 線散乱法によってキャスト過程における自己組織化構造を観察した結果、SID の濃度の上昇とともに、まず無秩序状態から六方格子に充填されたシリンダー構造が形成された後に OBDD 構造へと秩序-秩序転移を起こすという二段階相分離が起こるということを見出した。</p> <p>第 6 章では、SID の混合溶媒を用いたキャスト法によるマイクロ相分離構造の制御方法について述べている。ジメチルシロキサンに貧溶媒でスチレンおよびイソプレンに良溶媒なトルエンと、スチレンおよびイソプレンに貧溶媒でジメチルシロキサンに良溶媒であるデカンの、2 種類の溶媒の混合比を変えた混合溶媒を用いたキャストを行い、SID を自己組織化させ、そのマイクロ相分離構造を小角 X 線散乱法により観察した。その結果、混合比率を変化させることで同一 SID 試料から球、シリンダー、ラメラ、OBDD、およびジャイロイドの多様な構造が発現することを見出した。</p> <p>最後に結論として本論分で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ブロックコポリマーが自己組織化により発現する周期長 10~100nm のネットワーク構造が、組成の制御、ホモポリマーの添加、1次構造の制御、2段階相分離、溶媒キャストの方法にどのように依存するかを詳細に検討し、構造の発現機構と制御方法とについてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリスチレンの体積分率が 0.5 以上の領域におけるポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーにおいて、体積分率を精密に制御することによって、ポリスチレンの体積分率が 0.627 から 0.630 の極狭い領域で *Fddd* 構造を創製させることに成功し、組成の制御によるネットワーク構造の制御法を確立した。
2. *Fddd* 構造を形成しないポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーの場合でも、低分子量のホモポリスチレンを添加し、ジブロックのポリスチレン相へのホモポリスチレンの可溶化によって、*Fddd* 構造を発現させることに成功し、ホモポリマーの添加によるネットワーク構造の制御法を確立した。
3. ポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーのポリイソブレン部分を高密度なグラフト鎖にすることによって **Ordered Bicontinuous Double-Diamond(OBDD)**構造を発現させることに成功し、ブロックコポリマーの1次構造の制御によるミクロ相分離構造の制御が可能であることを示した。
4. ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリジメチルシロキサントリブロックコポリマー(SID)においてシリンダー構造から **OBDD** 構造への二段階相分離をへることによって非平衡構造である **OBDD** 構造を発現させることに成功し、二段階相分離がネットワーク構造の制御に有効であることを見出した。
5. 混合溶媒を用いたキャスト法において溶媒の混合比率を変化させることで、同一の **SID** 試料から球、シリンダー、ラメラ、**OBDD**、およびジャイロイドの多様な構造を発現させることに成功した。

本論文は、ブロックコポリマーの自己組織化を用いたナノメータースケールでのネットワーク構造の制御法において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。